

⑫ 公開特許公報(A)

平2-2856

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)1月8日

B 01 D 71/64

39/16

C 08 J 9/28

C F G  
1 0 1

C

7824-4D

6703-4D

8517-4F

8517-4F

// C 08 L 79/08

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 多孔質膜

⑯ 特 願 昭63-212136

⑰ 出 願 昭63(1988)8月26日

優先権主張

⑱ 昭62(1987)11月13日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-286782

⑳ 発 明 者 伊 藤 元  
㉑ 発 明 者 高 橋 洋  
㉒ 発 明 者 竹 端 幸 治  
㉓ 発 明 者 吉 田 晴 彦  
㉔ 発 明 者 青 木 邦 廣  
㉕ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社  
㉖ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
東京都中央区京橋2丁目3番19号

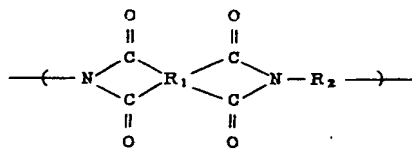
明 細 書



1. 発明の名称

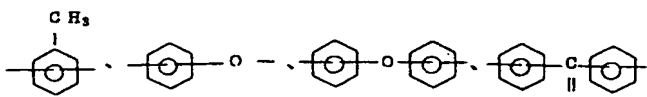
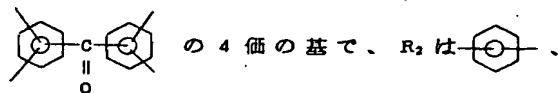
多孔質膜

2. 特許請求の範囲

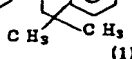
1) 下記的一般式



[但し、R<sub>1</sub>は 、 または

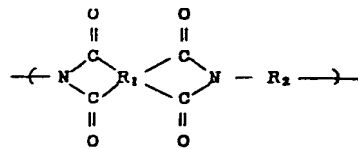








または  の2価の基を示す]

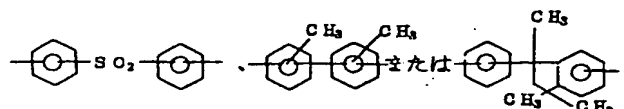
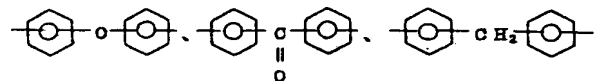


で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなり、細孔の平均孔径が0.20 μm以下、膜厚が50 μm以上で水フラックスが15 ml/cm<sup>2</sup>・min・10 psi以上であることを特徴とする液体濾過用多孔質膜。

2) 下記的一般式



[但し、R<sub>1</sub>は 、 または  の4価の基で、R<sub>2</sub>は 、、、



の2価の基を示す]

で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなり、膜厚が $50\mu\text{m}$ 以上、 $0.11\mu\text{m}$ 粒子捕集効率が $99.9999\%$ 以上で空気の流速 $5\text{cm/sec}$ に対する圧力損失が $50\text{cmH}_2\text{O}$ 以下であることを特徴とする気体濾過用多孔質膜。

### 3 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は液体や気体中に存在する微粒子の濾過等に有効な多孔質膜に関する。

#### (従来の技術)

多孔質膜を用いる濾過技術は年々用途が拡大されており、それに伴って種々の機能を兼ね備えた多孔質膜が要求されるようになってきた。たとえば超臨界ボイラーの用水処理等の水処理においては小粒子の阻止が可能で水フラックスが高くかつ耐熱性を有する多孔質膜が要求されている。

流体中の微粒子除去用の多孔質膜としては従来より酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリ

エーテルスルホン、ポリテトラフルオロエチレン等が用いられ、また高温下ではセラミックス等の無機物が利用されてきた。一方、近年耐熱性の高分子素材としてポリイミド等が提唱されている。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前記酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンは耐熱性、機械的強度、耐溶剤性の点で充分ではなく、前記ポリテトラフルオロエチレンにおいても $160^\circ\text{C}$ を越えるような高温下では機械的強度が著しく低下するために実用上充分な耐熱性が得られていない。またセラミックス等の無機物においては、多孔質体の製法が複雑でコストも高く、柔軟性に欠けているため取扱い性が悪い点が問題であり、更に処理液中への溶出の問題や焼却廃棄ができないという不都合があった。

ポリイミド膜は耐熱性、機械的強度、耐溶剤性等は優れているものの、ガス分離用の均質膜や限外濾過膜用の微多孔質膜が知られているだ

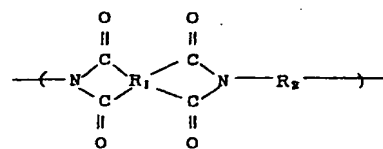
けであり、精密濾過に好適な膜は提案されていない。そして前記限外濾過膜は透水速度が小さく、必要以上に小さな微粒子を捕捉してしまいうために目詰りしやすく膜性能の低下が非常に早いという欠点を有していた。またポリイミドに他のポリマーをブレンドした精密濾過膜は通常ブレンドするポリマーの耐熱性がポリイミドに比べて劣るため、耐熱性が低下するという欠点を有していた。



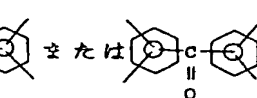
一方、空気浄化等の気体中の微粒子除去に用いられている多孔質膜は不織布やワインディングタイプのフィルターと比較すると除去性能の信頼性はある程度向上しているものの、圧力損失が大きい点と耐熱性が低い点が問題である。

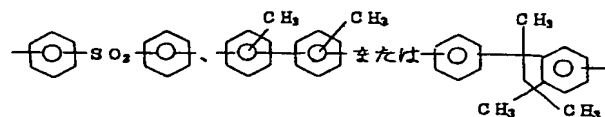
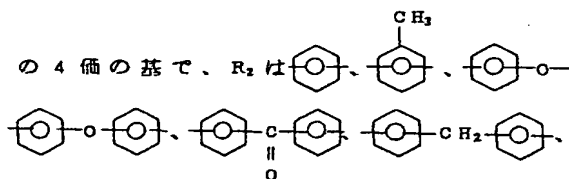
このような状況に鑑み、本発明者等は機械特性に優れ、耐熱性、耐溶剤性が良好で、微粒子の阻止径が小さくて流体透過量が多い多孔質膜を開発すべく鋭意研究し、本発明を完成した。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明の要旨は、下記的一般式



(但し、 $\text{R}_1$ は 、 または )



#### の2価の基を示す)

で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなり、細孔の平均孔径が $0.20\mu\text{m}$ 以下、膜厚が $50\mu\text{m}$ 以上で水フラックスが $15\text{ml/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot 10\text{psi}$ 以上であることを特徴とする

液体濾過用多孔質膜にあり、更に、前記一般式で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなり、膜厚が $50\mu\text{m}$ 以上、 $0.11\mu$ 粒子捕集効率が $99.9999\%$ 以上で空気の流速 $5\text{cm}/\text{sec}$ に対する圧力損失が $50\text{cmH}_2\text{O}$ 以下であることを特徴とする気体濾過用多孔質膜にある。

本発明においては前記の繰り返し単位で示される種々の構造を有するポリイミド重合体を用いられるが、これらは単独あるいは2種以上の混合物として利用することができる。

本発明の多孔質膜の膜厚は $50\mu\text{m}$ 以上である。この膜厚は取扱い性等の実用性能の点から設定されたものであり、膜厚が $50\mu\text{m}$ 未満のものは既して機械的強度が劣り、取扱い時に損傷されやすいという問題がある。膜厚の上限値は特に限定されないがおよそ $150\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

尚、膜の形状は特に限定されず、平膜、中空糸膜、管状膜等の任意の形状をとることができる。

単位の大い疎な指型あるいはボイド状構造を有する非対称多孔質膜を挙げることができる。この場合、緻密層の厚みは厚いほど機械的強度がまし、薄いほど水フラックスが増加するため用途に応じて適宜選択することができるが、通常両者のバランスから $0.1\sim 20\mu\text{m}$ であることが望ましく、 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。緻密層に続く構造単位のより大い疎な部分はスポンジ状の網目構造が漸次大きくなる構造であつてもよいが、より大きな水フラックスを得るためには空孔率の高い指型あるいはボイド状構造であることが望ましい。これらの構造は緻密層と必ずしも明瞭な境界面を有していない場合が多いが、通常は内部に向つて指型あるいはボイド状の空洞部として発達し、その最大部分の直径はおよそ $1\sim 100\mu\text{m}$ 程度である。

尚、この多孔質膜は通常単独で使用されるが他の支持体等に積層した複合膜として使用することができる。

本発明の水濾過用の多孔質膜は細孔の平均孔径が $0.20\mu\text{m}$ 以下である。細孔の平均孔径は直円筒状の貫通孔である場合は、その直径の平均値を採用することができるが、一般に微細孔形態は複雑で、孔径を突測することは容易ではない。そのため突用上は孔径既知の単一分散ラタックス粒子を用いてその分離特性から平均孔径を推定したり、エアフロー法によつて平均孔径を知ることができる。

本発明において平均孔径はエアフロー法によつて測定される値であるが、その測定方法はASTM F316に記載されている。又、最大孔径はバブルポイント法によつて測定できる。

細孔の平均孔径は $0.20\mu\text{m}$ 以下であるが、更に濾過精度が要求される用途に対しては、 $0.15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.10\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

この水濾過用多孔質膜の構造は特に制限されるものではないが、好ましいものとして表層に前記平均孔径の緻密層を有し、内部により構造

又、この水濾過用多孔質膜の水フラックスは $15\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}\cdot 10\text{psi}$ 以上である。即ち、細孔の平均孔径が $0.20\mu\text{m}$ 以下と小さく、膜厚が $50\mu\text{m}$ 以上と厚いにも拘らず、高い水フラックスを有している点に特徴がある。水フラックスが $15\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}\cdot 10\text{psi}$ 以上であるため単位膜面積当りの処理水量を充分確保できるという利点を有している。水フラックスがこれより小さいと充分な処理水量が確保できず好ましくない。水フラックスは $20\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}\cdot 10\text{psi}$ 以上であることがより好ましい。

本発明の気体濾過用多孔質膜は $0.11\mu\text{m}$ 粒子捕集効率が $99.9999\%$ 以上、かつ空気の流速 $5\text{cm}/\text{sec}$ に対する圧力損失が $40\text{cmH}_2\text{O}$ 以下のものである。

ここに $0.11\mu\text{m}$ 粒子捕集効率とは、多孔質膜(フィルター)を直径 $4.7\text{in}$ のディスク状に切り取りメンブランフィルターホルダーに組み込んだ後、フィルターの上流側にJIS Z 8901の多分散DOPエアロゾルを導入し、フィルター

面積当りエア線速を  $5 \text{ cm/sec}$  に設定し、光散乱式粒子計数器によつてフィルターの上流側と下流側のエアロゾル濃度を計測し、粒径  $0.1 \mu\text{m}$  から  $0.15 \mu\text{m}$  の範囲の粒子の上流側濃度に対する下流側濃度の百分率として求められる値をいう。また圧力損失は前記測定中のフィルターの上流側と下流側の差圧を差圧計によつて測定される値をいう。

このフィルターの細孔構造は水濾過用多孔質膜と同様に特に限定されないが、たとえば全体が均質のもしくは不均質のスポンジ状構造、あるいはスポンジ状構造とより大きい指状構造とからなる非対称構造をとることができる。このスポンジ状構造等の粒子捕捉効率を決める微細孔の好ましい孔径は膜厚等によつて変動するが  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましく、孔径が  $0.5 \mu\text{m}$  を超えると  $0.1 \mu\text{m}$  微粒子の捕捉効率が低下し、一方孔径が  $0.1 \mu\text{m}$  未満では圧力損失が大きすぎるので好ましくない。

気体濾過用フィルターのモジュール構造とし

はミストを含む蒸気を強制的に接触させる製膜方法をいう。蒸気凝固法は湿式製膜法と比較すると薄膜状物中の重合体-溶媒系の相分離開始とそれに続く重合体の凝固開始の間の時間を長くすることができ、これによつて重合体の凝固速度が遅くなるために非多孔質層のない多孔質膜を得ることができるものと考えられる。

重合体の良溶媒としてはN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,4-ジオキサン、トリクロルエチレン等を挙げることができ、重合体をこれらの溶媒に溶解させた重合体溶液を調製する。

重合体溶液中の重合体の含有量は、多孔質膜の空孔率、孔径分布等に影響を及ぼし、溶媒の種類によつて最適含有量は変化するが、およそ2~40重量%程度であることが好ましく、5~30重量%であることがより好ましい。

重合体溶液から調製される薄膜状物の厚みは目的とする多孔質膜の厚みによつて適宜設定すればよいが、通常の場合およそ50~2000

μm程度とすればよく、前記重合体溶液をガラス板、金属板、重合体フィルム、回転ドラム、エンドレスベルト等の表面が平滑な物体の上に流延、塗布等することによつて得ることができるが、薄膜状物の平滑性が損われない限り多孔質重合体フィルム等の多孔質物体を用いることもできる。

また、重合体溶液中の重合体濃度を適宜選択し、中空糸用ノズルを用いて紡糸することによつて中空糸状の薄膜状物とすることもできる。更にスリット状の溝から重合体溶液を流下させることにより支持体を使用することなくシート状の薄膜状物を形成させることができる。

通常薄膜状物は、作製後直ちに蒸気と接触させるが若干時間を経過した後に蒸気と接触させてもよい。

蒸気凝固法においては飽和蒸気又はミストを含む蒸気を使用されるが、ミストを含む蒸気は不飽和蒸気であつてもよいが飽和蒸気である方が好ましい。

蒸気凝固法においては飽和蒸気又はミストを含む蒸気を使用されるが、ミストを含む蒸気は不飽和蒸気であつてもよいが飽和蒸気である方が好ましい。

このような飽和蒸気又はミストを含む蒸気を発生させる液体としては前記重合体の貧溶媒となる液体であればいかなるものであつてもよいが、その代表例として水を挙げることができ、更に、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル等の蒸気の発生が容易な低沸点の有機溶媒を挙げることができる。しかしながら取扱い性、作業環境、安全性、経済性等を考慮すると水を用いることが好ましい。

ここでは代表例として、飽和水蒸気又はミストを含む水蒸気を重合体溶液からなる薄膜状物の表面に供給する製法について説明する。水蒸気は公知の装置によつて温度や湿度を調節して供給させることができるが、通常は致気圧の飽和水蒸気をノズルから噴出させ薄膜状物の表面に供給する方法が採用される。

重合体溶液の湿度、薄膜状物の厚み、良溶媒の沸点、良溶媒と水との相溶性等によつて重合体の凝固速度、凝固挙動が異なるので、水蒸気

の温度、湿度、供給速度、供給時間等の条件を適宜選択することによつて孔径、孔径分布、及び空孔率等を好ましい値にコントロールすることができる。

薄膜状物の表面に対する飽和水蒸気又はミストを含む水蒸気の供給量はおよそ $0.1 \sim 1000 \text{ mg/sec} \cdot \text{cm}^2$ 程度であることが好ましく、およそ $0.5 \sim 100 \text{ mg/sec} \cdot \text{cm}^2$ 程度であることがより好ましい。又、水蒸気等の供給量はおよそ10分間以内で充分である。

薄膜状物の表面に対する水蒸気の供給方向は特に限定されないが、水蒸気の供給効率を考慮すると垂直方向から供給することが好ましい。

重合体溶液からなる薄膜状物の表面へ水蒸気を供給することにより重合体成分が凝固され、多孔質構造が形成される。その際、重合体の凝固促進及び再溶解防止の点から、水蒸気の供給中や供給後において薄膜状物もしくは多孔質化された重合体から、良溶媒を除去することが好ましい。良溶媒は蒸発により、もしくは凝縮し

た水の水溶液として流去することにより除去することができる。

重合体の凝固後によつて得られた多孔質膜の内部に良溶媒等が残存している場合は、必要に応じて乾燥、水洗等により除去すればよい。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明を説明する。実施例においてエアフラックス、水フラックス、最大孔径、平均孔径は次の方法により測定した。又、実施例において各成分の使用量は全て重量部を示す。

エアフラックスは、直径25mmに打ち抜いた多孔質膜をメンブランフィルターホルダーに組み込み、20℃の清浄空気を膜間差圧10psfで供給し、その透過流量を測定することによつて求めた。

水フラックスは直径25mmに打ち抜いた多孔質膜をエタノールに浸漬し、ついで水と置換して微細孔内に水を導いた後同様にしてメンブランフィルターホルダーに組み込み、20℃の清

浄水を膜間差圧10psfで供給し、その透過流量を測定することにより求めた。

最大孔径と平均孔径はバブルポイント法とエアフロー法によつた。直径25mmに打ち抜いた多孔質膜をミネラルオイルに5分間浸漬し、次いでメンブランフィルターホルダーに組み込み、膜の片側に20℃の清浄空気を毎分1kg/cm<sup>2</sup>で直線的に圧力を増加させながら加圧供給して、膜の反対側にエアーが透過しはじめた時の差圧をバブルポイントとし、その後エアー透過量が増加してミネラルオイルに浸漬しない状態でのエアー透過量の1/2に達した時の差圧を平均孔径圧力とした。そして次式によりバブルポイントから最大孔径を、平均孔径圧力から平均孔径を得た。

$$d = \frac{\Delta r \cos \theta}{\Delta P}$$

ただし、 $d$ は微細孔径(最大孔径又は平均孔径)、 $r$ は液体の表面張力(ミネラルオイルでは34 dyne/cm)、 $\theta$ は接触角、 $\Delta P$ は差圧(バ

ブルポイント又は平均孔径圧力)であり  $\cos\theta=1$  とした。

#### 実施例 1

ポリイミド樹脂〔チバガイギー社製 xu218〕120部をジメチルフォルムアミド880重量部に溶解した後、フィルム作製用アプリケーションを用いてガラス板上に厚み254 $\mu\text{m}$ に流延して重合体溶液の薄膜状物を形成した。次いで該薄膜状物の表面に対して2 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の飽和水蒸気を、長さ30 $\text{cm}$ 、幅2 $\text{m}$ のスリットを有する円筒管ノズルから水蒸気流量が167 $\text{g}/\text{min}$ となるように1分間供給して重合体を凝固させた。尚、薄膜状物はノズルから30 $\text{cm}$ の位置に垂直においた。

次に凝固した重合体をガラス板よりはく離し、約10分間流水洗浄した後、室温で24時間乾燥した。

得られた膜の膜厚、エアーフラックス、水フラックス、最大孔径、平均孔径、 $0.11\mu\text{m}$ 粒子捕集効率及び圧力損失を第1表に示した。

#### 実施例 5

実施例2と同様の重合体溶液を用いガラス板のかわりに直径350 $\text{mm}$ 、幅300 $\text{mm}$ のステンレススチール製回転ドラムを周速度20 $\text{cm}/\text{sec}$ で回転させ、重合体溶液をナイフコートで厚み225 $\mu\text{m}$ に連続的に流延し、実施例1と同様のノズル4本を回転ドラムの1/12周間隔に回転ドラム面から15 $\text{cm}$ の位置に設け、水蒸気総量を930 $\text{g}/\text{min}$ として凝固させ、はく離、巻取りを行ない、幅300 $\text{mm}$ 、長さ10 $\text{m}$ の多孔質膜を得、第1表の結果を得た。

#### 実施例 6

ポリイミド(アツプジョン社製、PI-2080)を用いポリマー濃度を11重量%とし、それ以外は実施例1と同様にして多孔質膜を得た。

#### 実施例 7

溶媒としてジメチルアセトアミドを用い、ポリマー濃度を10重量%とし、それ以外は実施例6と同様にして多孔質膜を得た。

た走査型電子顕微鏡で観察したところ、膜の表面には孔径1 $\mu\text{m}$ 以下の微細孔からなる緻密層があり、この緻密層の厚みはおよそ15 $\mu\text{m}$ であつた。その内部は5~100 $\mu\text{m}$ の円筒径を有する指型構造が膜厚方向に対して30°程度傾斜して連なつていた。

得られた膜を47 $\text{mm}\phi$ に打ち抜き、湿熱160℃で12時間処理を行なつたところ、処理後の膜の収縮率は1%未満であつた。又、乾熱250℃、12時間処理後の収縮率も1%未満であつた。

#### 実施例 2~4

実施例2においては重合体濃度を10重量%とし、実施例3においては溶媒をジメチルアセトアミドとし、重合体濃度を10重量%とし、実施例4においては溶媒をN-メチルピロリドンとし、重合体濃度を10重量%として、それ以外の条件はいずれも実施例1と同様にして多孔質膜を製造した。

得られた結果を第1表に示した。

第 1 表

|       | 膜 厚<br>$\mu m$ | エアーフラックス<br>$L/cm^2 \cdot min \cdot$<br>10 psi | 水フラックス<br>$ml/cm^2 \cdot min \cdot$<br>10 psi | 最大孔径<br>$\mu m$ | 平均孔径<br>$\mu m$ | 0.11 $\mu m$ 粒子<br>捕集効率<br>(%) | 空気流速 5 cm/sec<br>に対する圧力損失<br>(mm H <sub>2</sub> O) |
|-------|----------------|--|---|-----------------|-----------------|--------------------------------|--|
| 実施例 1 | 103            | 4.5  | 16.0  | 0.19            | 0.09            | 99.99991                       | 4.8  |
| " 2   | 84             | 7.2  | 29.3  | 0.31            | 0.15            | 99.99995                       | 2.9  |
| " 3   | 92             | 6.9  | 26.7  | 0.22            | 0.11            | 99.99997                       | 3.1  |
| " 4   | 96             | 5.3  | 18.6  | 0.45            | 0.18            | 99.99993                       | 4.0  |
| " 5   | 106            | 8.2  | 31.2  | 0.19            | 0.12            | 99.99997                       | 2.6  |
| " 6   | 82             | 4.6  | 17.5  | 0.20            | 0.09            | 99.99992                       | 4.6  |
| " 7   | 78             | 6.2  | 20.4  | 0.18            | 0.14            | 99.99996                       | 3.4  |

## 〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の多孔質膜は耐熱性に優れており、保存安定性が良好で乾燥状態で保存しても膜構造が変化しないので取扱いが容易である。

水濾過用のものは精密濾過に適した孔径を有し透過阻止可能な粒径が小さいにもかかわらず著しく高い水フラックスを有しており、超臨界ボイラー用水の水処理、原子力発電、火力発電の復水処理、電子回路製造における超純水の製造を始めとする種々の分野に適用することができる。

又、気体濾過用のものは微粒子捕集効率が大きいにもかかわらず圧力損失が小さく、エアフィルター用等に使用することができる。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 井理士 吉 澤 敏 夫

